第29卷 第10期
2015年10月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 10
October 2015

纳米颗粒包覆 ZrW_2O_8 空心结构的制备和性能*

张琳达[1] 王浩伟[1] 齐 军[2] 吴 一[1] 彭思平[3]

1. 上海交通大学特种材料研究所 上海 200240
2. 上海紫竹新兴产业技术研究院 上海 200240
3. 上海无线电设备研究所 上海 200090

摘 要 采用包覆法制备单一相钨酸锆(ZrW_2O_8)空心球。研究选择以水热合成法制备的胶体碳球作为制备空心球的模板, 通过溶胶—凝胶法制备了具有网状结构的钨酸锆前驱体凝胶, 经过后续简单的包覆过程得到胶体碳球—钨酸锆凝胶形成的壳核结构, 并对该壳核结构进行煅烧(610℃保温10 h)后除去碳球模板得到 ZrW_2O_8 空心球。实验所得 ZrW_2O_8 空心球平均粒径约3 μm, 球壳平均厚度为1.5 μm, 构成壳层结构的纳米级 ZrW_2O_8 颗粒为棒状无规则多面体, 尺寸约500 nm×50 nm×50 nm。FTIR和TG-DTA分析证明, 产物为立方相 ZrW_2O_8 空心球, 密度为2.8 g/cm^3, 比理论值降低了45%; 产物空心球具有良好的负热膨胀特性, 在室温至200℃的温度区间内, 负膨胀系数略低于理论值, 平均热膨胀系数为 $-11.4\times10^{-6}K^{-1}$。

关键词 无机非金属材料, 胶体碳球, 纳米颗粒包覆, 负膨胀, ZrW_2O_8

分类号 TQ174 文章编号 1005-3093(2015)10-0773-06

Preparation and Properties of ZrW_2O_8 Hollow Structures Coated with Colloidal Carbon Spheres

ZHANG Linda[1] WANG Haowei[1] QI Jun[2] WU Yi[1**] PENG Siping[3]

1. Research Center of Special Materials, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

2. Advanced Industrial Technology Research Institute (AITRI), Shanghai 200240, China

3. Shanghai Radio Equipment Institute, Shanghai 200090, China

*Supported by CASC Innovation Fund No. 201106 and CAST Innovation Fund No. 2012-08.

Manuscript received October 15, 2014; in revised form December 18, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)34202534-202, E-mail: eagle51@126.com

ABSTRACT Colloidal carbon microspheres were prepared from aqueous glucose solutions by hydrothermal synthesis procedure, and then submicron core/shell structured precursors of carbon spheres/ZrW_2O_8 were prepared by sol-gel method with colloidal carbon microspheres as templates to provide reactive surfaces for facilitating the deposition of nano-sized ZrW_2O_8 particles. Finally, hollow spheres of ZrW_2O_8 can be produced by calcinating the precursors at 610℃ for 10h to remove the colloidal carbon sphere templates. The final spheres ZrW_2O_8 with an average size about 3μm were proved to be composed of single phase nano-sized ZrW_2O_8 particles. Their density was measured to be 2.8 g/cm^3, ca 45% lower than that of ZrW_2O_8. Along with the density, FTIR and TG-DTA results also indicate the existence of hollow structure of the spheres ZrW_2O_8, of which the thermal expansion coefficient was $-11.4\times10^{-6}K^{-1}$ in the temperature range from room temperature to 200℃, a little higher than the theoretical value.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, colloidal carbon spheres, nano-layered structures, NTE, ZrW_2O_8

随着材料应用领域的不断扩展, 对其性能的要求越来越高。除了要求材料具有优异的机械性能外, 对其热性能的要求也越来越高, 特别是对其尺寸稳定性的要求。为了使材料满足对其热几何稳定性级抗热冲击性能的特殊要求, 研发低热膨胀材料和零膨胀材料成为材料研究领域的一个新分支[1]。负热膨胀(Negative thermal expansion, 简称NTE)材料, 即随着外界温度的升高而体积收缩的材料, 作为添加相与正热膨胀材料基体复合则可制备出热膨胀系数可控的复合材料。这种可控热膨胀系数的复合材料可用于高精度的光学系统、光纤系统、电学器件, 以及用于Bragg光栅的热封装材料[2]。立方相的

* 航天科技创新基金USCAST2012-08, CASC201106资助项目。

2014年10月15日收到初稿; 2014年12月18日收到修改稿。

本文联系人: 吴 一

NTE材料ZrW_2O_8在－273℃到777℃的温区表现出各向同性，且具有较大的负膨胀系数(－$8.9\times10^{-6}K^{-1}$)，这种优异的性质为其广泛应用奠定了基础[3, 4]。ZrW_2O_8热力学稳定的温度范围窄，只在1105−1257℃之间热力学稳定，在780−1105℃分解成ZrO_2和WO_3，而高于此温则形成ZrO_2−WO_3无定形玻璃态[5]。因此，用固相反应合成需在高温下长时间反应。此外，因为WO_3在高温下易挥发，难以制备单一相ZrW_2O_8。用湿化学法易实现成分均匀，其工艺也能可靠控制。制备ZrW_2O_8粉体及薄膜的方法，主要有固相法、溶胶-凝胶法、燃烧法、微波法、化学共沉淀法和水热合成法等。用溶胶-凝胶法可合成ZrW_2O_8粉体及薄膜，使反应物在分子水平上混合，并可降低反应温度、提高产物的纯度[6]。

尽管ZrW_2O_8具有许多优异的性质，但是应用于航空航天领域时还须保证其热几何稳定性和轻量化。ZrW_2O_8粉体密度达到5.08 g/cm^3[7]，接近一般作为基体材料的铝的两倍。因此，制备体积大、重量轻的ZrW_2O_8空心球结构，可在保证热膨胀系数的同时降低复合材料密度，实现轻量化。制备空心球的主要方法，包括物理方法和化学方法，其中物理方法有溶剂法、溶胀法、吹气插入法等；化学方法则主要包括模板法、微乳液法、溶胶凝胶法、水热法等[8-11]。模板法简单易行，可牺牲模板成为制备空心球的主要方法，常用的模板包括胶球、微乳液、聚合物胶束等。Caruso[12, 13]以PSt乳胶粒子为模板，依靠静电相互作用，将SiO_2纳米粒子与PDADMAC通过静电自组装交替包覆于外层得到理想壳层厚度的核壳粒子，再将PSt模板溶解去模得到SiO_2空心球。Peng等[14]以SiO_2胶体晶阵列为模板，先渗入St单体聚合并以氢氟酸提取SiO_2胶粒，得到三维中孔有序阵列PSt模块后以钛醇盐的水解产物TiO_2附在模块表面，溶解模块后得到TiO_2空心球的三维阵列。Shiho[15]以PSt为模板粒子，以$FeCl_3$为铁源、尿素为沉淀剂、PVP作稳定剂，制备出金属Fe空心球。用这些物质作为模板制备空心球，均需对其进行表面处理修饰，且包覆过程复杂，同时需要使用有机溶剂、稳定剂与活性剂等。而胶体碳球由于自身优异的性质，作为模板广泛用于制备空心球结构[16]。

与传统模板相比，胶体碳球模板的合成方法简单，以葡萄糖或蔗糖作为前驱物在合成过程中无需使用有机溶剂、引发剂和表面活性剂；改变粒径、化学组成、结构、结晶度等参数即可优化碳球自身性质；碳球表面结构与多糖类似，分布有大量羟基和羧基等活性官能团，具有良好的亲水性；碳球模板可在空气或氧气中煅烧除去[17-19]。以碳球为模板已经制备出W_2O_3, GaN, Ga_2O_3, SnO_2, Al_2O_3[20-23]。本文以葡萄糖为碳源水热合成胶体碳球，并以其为模板用溶胶凝胶法制备ZrW_2O_8中空结构，并研究其性能。

1 实验方法

1.1 胶体碳球的制备

将6 g无水葡萄糖(国药化学试剂)溶于40 mL去离子水中，搅拌30 min后移入50 mL水热反应釜(聚四氟乙烯衬套)中，在200℃反应4 h后冷却至室温，得到棕色胶体溶液产物。分别用去离子水和无水乙醇将产物离心洗涤各3次，超声分散后移入培养皿中，并在80℃烘干5 h。

1.2 ZrW_2O_8空心球的制备

反应原料为分析纯八水氧氯化锆($ZrOCl_2\cdot 8H_2O$)、阿拉丁和偏钨酸铵($(NH_4)_6W_{12}O_{39}\cdot xH_2O$，阿法埃莎)。按照W与Zr的化学计量比为2∶1称取适量的$(NH_4)_6W_{12}O_{39}$与$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$，分别配制成1 mol/L和0.5 mol/L的溶液50 mL。在磁力搅拌条件下同时将两溶液向25 mL去离子水中缓慢滴加，立即析出白色沉淀。持续搅拌10 h后向该混合液中加入6 mol/L的盐酸125 mL，回流48 h。冷却至室温后倒出上层多余清液，并过滤余下液体，然后在室温静置7 d成胶。加入适量胶体碳球并搅拌，在室温下静置12 h并进行离心分离，再移入60℃烘箱中，干燥后得到钨酸锆前驱体包覆碳球的壳核结构。将前驱体粉末装入氧化铝坩埚中置于马沸炉内煅烧，以使其水分与其他易挥发物质完全挥发。煅烧时，升温速率为1℃/min，在500℃保温约2 h，继续升温至610℃保温10 h。

1.3 材料的表征

用TA Q600综合热分析仪(TA)对25 mg样品进行热重-差热分析(TG-DTA)，以氩气作为保护气氛，升温速率为10℃/min。用FEI Sirion20扫描电子显微镜(SEM)观察分析样品像形貌。用Bruker D8 Advance X射线粉末衍射仪(XRD)测定样品物相结构，CuK_α，以10°/min速率连续扫描；用高温X射线衍射仪分别测定室温、样品的衍射图，计算不同温度下的晶胞参数，连续扫描速率为5°/min。用波数范围为4000−400 cm^{-1}的Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)鉴定模板的官能团。用DX-120T型粉末密度计测试粉末的真实密度。

2 结果和讨论

2.1 胶体碳球/ZrW_2O_8的形貌

图1给出了胶体碳球的SEM像，可见胶体碳球

是表面光滑均匀的球体, 平均粒径在1.5 μm左右。在水热条件下胶体碳球的生长遵循Lamer模式[24], 即葡萄糖分子间将首先脱水聚合成长链的芳香化合物和低聚糖。当溶液达到临界过饱和状态时在瞬间爆发性形核。在线性或枝状低聚糖分子间因脱水而引起交联反应, 最终使体系发生碳化并团聚成球。此后, 溶液中的溶质不断向核的表面扩散, 所形成的晶核各向同性生长, 并最终达到所需的尺寸[16]。使用传统的模板制备空心球时, 往往需要对模板进行表面改性处理, 而胶体碳球的表面结构与多糖类似, 分布有大量的羟基与羰基, 具有良好的亲水性, 无需进行表面改性处理即可作为模板。胶体碳球分散到溶液中后, 溶液中的前驱物极易吸附到碳球的表面上。

图2给出了ZrW_2O_8空心球的SEM像, 可见ZrW_2O_8空心球直径在3 μm左右, ZrW_2O_8壳层较厚。构成壳层网络结构的纳米级微粒为棒状活无规则多面体, 颗粒尺寸约500 nm×50 nm×50 nm。经测定, 所得ZrW_2O_8空心球密度为2.8 g/cm³, 减小约45%。

2.2 胶体碳球/ZrW_2O_8的红外光谱分析

图3a为胶体碳球的红外光谱, 图中3429 cm^{-1}对应—OH的吸收峰, 1026 cm^{-1}对应C—OH吸收峰, 表明在胶体碳球表面有大量羟基; 1700 cm^{-1}对应C=O的伸缩振动; 1623 cm^{-1}对应着共轭烯烃骨架振动; 而在1508与1384 cm^{-1}位置处的吸收峰则表明葡萄糖水解过程中出现了芳香化。此外, 在2367/2359 cm^{-1}处出现的吸收峰可能对应着碳碳三键。图3b和c分别为胶体碳球－ZrW_2O_8壳核结构及ZrW_2O_8空心球的红外光谱。比较胶体碳球与ZrW_2O_8球的红外光谱, 可见包覆前后胶体碳球表面官能团红外吸收变化不大。在胶体碳球—ZrW_2O_8壳核结构的红外光谱中, 3328 cm^{-1}附近对应着—OH的伸缩振动, 1401 cm^{-1}处出现结构水—OH的弯曲振动峰, 1649 cm^{-1}存在C=C。同时, 960、851、749与652 cm^{-1}处表明存在W—O, 可能是因C的影响而发生了偏移。在ZrW_2O_8空心球球的红外光谱中, 可见3448 cm^{-1}为ZrW_2O_8表面物理吸附水O—H的伸缩振动, 1428 cm^{-1}附近的峰为O—H的弯曲振动。位于997、908和876 cm^{-1}位置的峰可以认为对应于WO_4四面体的对

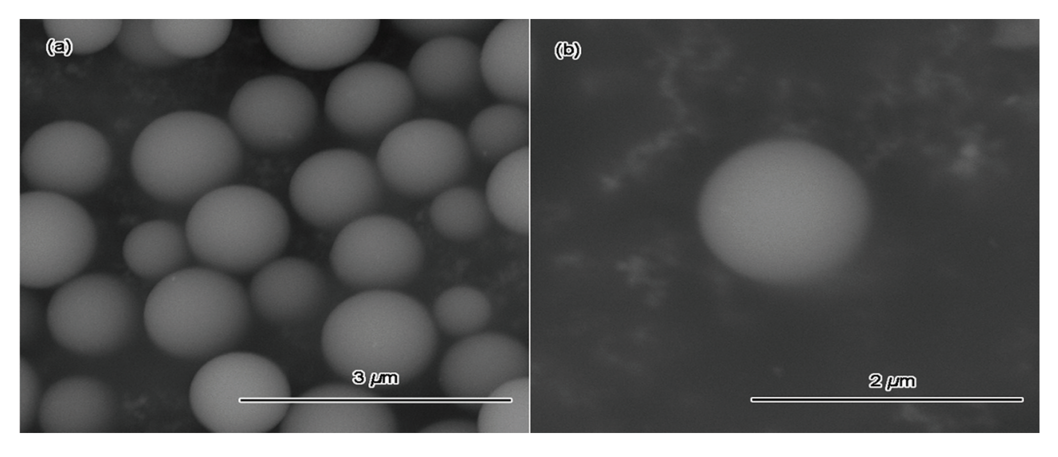


图1 胶体碳球的SEM像
Fig.1 SEM images of colloidal carbon spheres

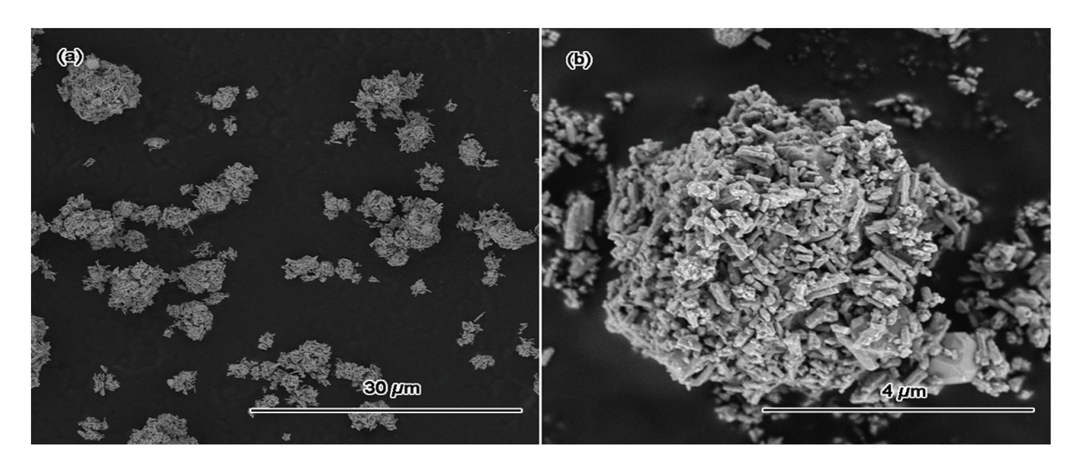


图2 用溶胶-凝胶法制备的ZrW_2O_8空心球的SEM像
Fig.2 SEM images of ZrW_2O_8 hollow spheres prepared by sol-gel methods

称伸缩振动, 而803、741、699和648 cm^{-1}位置的峰则表明存在WO_4不对称伸缩振动。在500 cm^{-1}附近的宽峰则对应着ZrO_2的点阵振动模式[25]。根据图4空心球结构的XRD谱可以判断, 反应产物为单一相ZrW_2O_8。

2.3 ZrW_2O_8前驱体的热重－差热分析

图5给出了合成的ZrW_2O_8前驱体从室温至800℃的TG－DTA曲线。曲线对应着样品的两个明显的质量损失。从室温至233℃质量损失约12.7%, 233至565.9℃质量损失6.7%。根据DSC曲线, 第一个明显的失重区间对应两个吸热峰：图中73.4℃的位置出现一个吸热峰, 对应前驱体失去吸附水; 而在187.7℃出现一个尖锐的吸热峰, 试样的质量明显减少。其原因是, 在此温度附近前驱体失去结晶水, 且可能伴随有非晶相物质的挥发。第二个失重区间对应3个放热峰: 在479.0℃出现的放热峰可归因于胶体碳球模板的去除, 因此实验中选择了略高于该温度的处理温度(500℃)作为去除碳球模板的煅烧温度。这主要是由于碳球模板的分解。在612.8℃附近前驱体合成ZrW_2O_8, 因而出现放热峰。

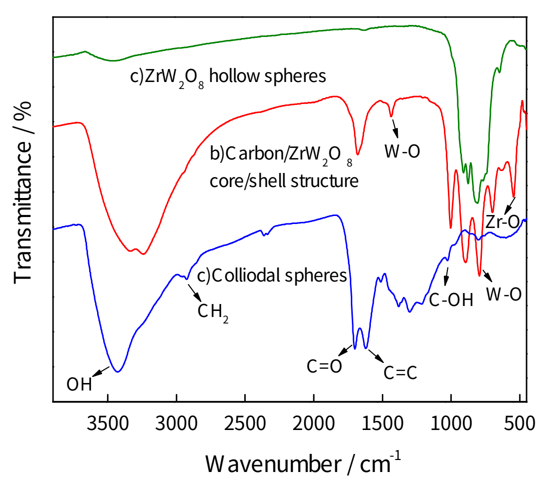


图3 胶体碳球、胶体碳球－ZrW_2O_8前驱体以及ZrW_2O_8空心球的红外光谱

Fig.3 Infrared spectroscopy of colloidal carbon spheres (a), precursors of carbon spheres- ZrW_2O_8 core-shell structure (b) and ZrW_2O_8 hollow spheres (c)

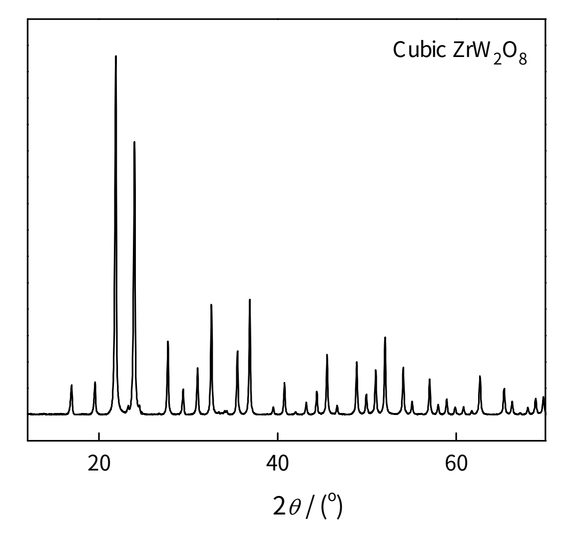


图4 ZrW_2O_8空心球粉体的XRD谱

Fig.4 XRD spectrum of ZrW_2O_8 hollow spheres

2.4 ZrW_2O_8空心球的成型机理

由于ZrW_2O_8前驱体凝胶的稳定网状架构的存在, 所得到的包覆层厚度大。因此胶体碳球－ZrW_2O_8前驱体壳核结构的粒径较大, 透射电镜电子束无法穿过包覆层得到壳核结构的直接图像。但是通过TG－DTA与FTIR分析发现, 包覆后胶体碳球表面出现ZrW_2O_8前驱体的红外吸收峰。同时, 479.0℃去除碳球模板的放热峰与612.8℃处合成ZrW_2O_8吸热峰的出现, 证明了胶体碳球－ZrW_2O_8前驱体壳核结构的存在。煅烧后胶体碳球模板完全去除, 得到单一立方相ZrW_2O_8, 测定出产物的密度为2.8 g/cm^3, 比用溶胶凝胶法直接制备的ZrW_2O_8粉体减小约45%, 也佐证了ZrW_2O_8空心结构的存在。

图6给出了ZrW_2O_8空心球合成的示意图。首先, 胶体碳球球核是通过水热合成一步制备得到的, 其表面具有良好的亲水性并分布有大量的羧基与羟基, 这使得吸附金属离子成为可能。用超声分散将碳球分散在ZrW_2O_8前驱体溶胶中, 两种金属阳离子(Zr^{2+}, W^{6+})一层一层的吸附于胶体碳球表面。前驱体在模板表面异相沉积, 形成胶体碳球/ZrW_2O_8前驱体壳核复合结构粒子, 这个过程称为预吸附。最后, 用简单的煅烧过程除去中间的碳球模板并将前驱体转变为纯相ZrW_2O_8, 即得到了空心球结构。

2.5 ZrW_2O_8空心球的负膨胀性能

图7给出了溶胶凝胶法制备的ZrW_2O_8粉体在不同温度下的XRD谱。由局部放大图(图7b)可见, 随

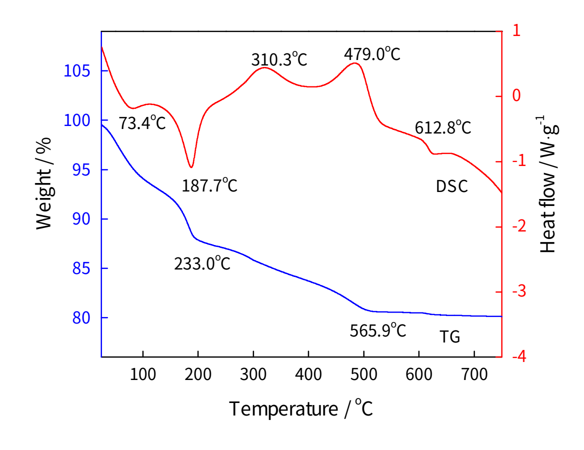
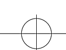


图5 胶体碳球－ZrW_2O_8前驱体壳核结构的TG-DTA曲线

Fig.5 TG- DTA curves of precursors of carbon spheres- ZrW_2O_8 core-shell structure



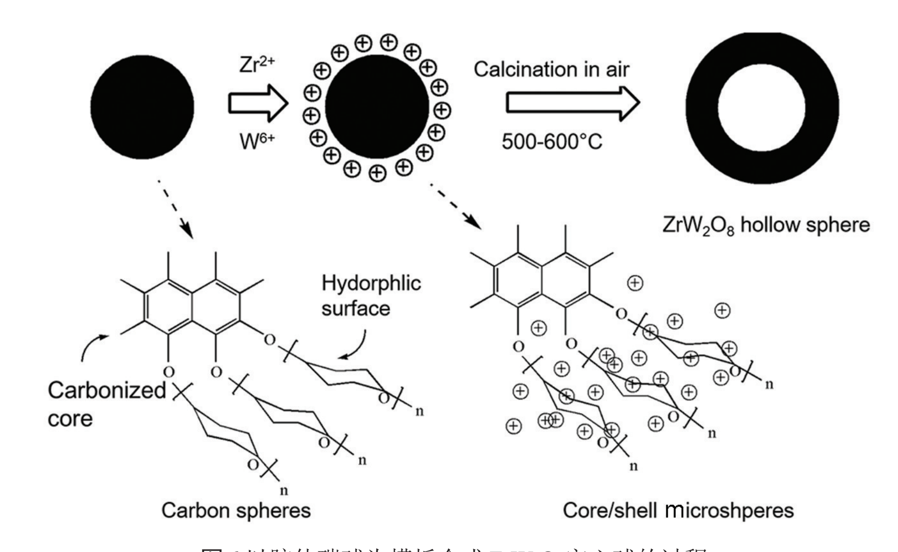


图6 以胶体碳球为模板合成ZrW_2O_8空心球的过程

Fig.6 Processing procedure used for preparing ZrW_2O_8 particles by carbon spheres templates/sol-gel methods

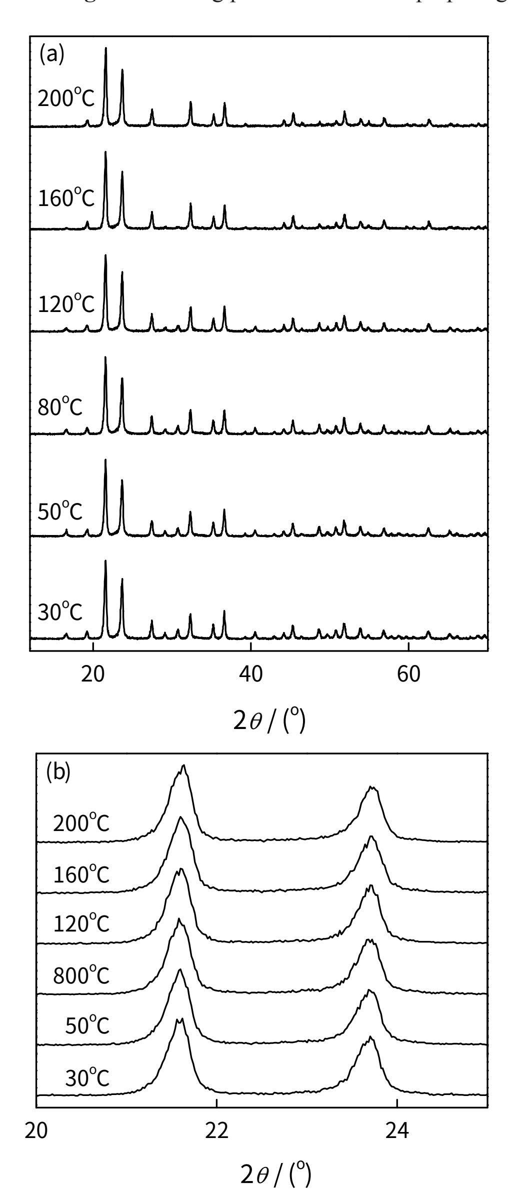


图7 ZrW_2O_8空心球粉体在不同温度下的衍射谱

Fig.7 XRD spectra of ZrW_2O_8 hollow spheres at different temperatures, (a) 30–200℃, (b) 20–25℃

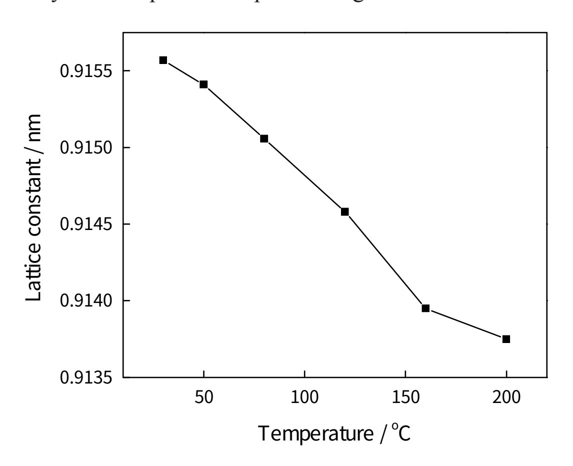


图8 ZrW_2O_8粉体的晶胞参数与温度关系曲线

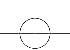
Fig.8 Temperature dependence on lattice constant of ZrW_2O_8 powders

着衍射温度的升高, ZrW_2O_8粉体衍射峰缓慢向右方偏移。这表明, ZrW_2O_8晶胞体积随着温度的升高而收缩。

精确收集变温XRD的数据, 使用POWDER X软件[26]计算ZrW_2O_8粉体的晶胞参数, 并绘出晶胞参数与温度的曲线关系(图8)。由图8可见, 颗粒越小晶胞参数相应减小。线性拟合的结果表明, 用溶胶凝胶法制备的粉体其负膨胀系数比文献报道的高, 在室温至200℃温度范围内的平均热膨胀系数为$-11.4\times10^{-6}K^{-1}$。这与制备方法及所选温度区间有关, 在157℃发生有序-无序相转变, 膨胀系数在相变点出现拐点。

3 结　论

1. 使用表面活性基团的胶体碳球作为模板, 用溶胶-凝胶法可制备ZrW_2O_8的中空结构。以胶体碳球作为模板时, 由于其表面大量存在的羟基和羧基等, 可免于进行表面修饰而直接与离子发生吸附作



用; 用溶胶-凝胶法制备的前驱体凝胶具有稳定的网状结构, 可通过简单的包覆过程与胶体碳球形成壳核结构。

2. 溶胶-凝胶法可降低ZrW_2O_8的合成温度, 而作为模板的胶体碳球可在煅烧过程中除去, 在610℃热处理10 h即可得到单一相ZrW_2O_8空心球结构。实验所得ZrW_2O_8空心球密度为2.8 g/cm^3, 降低约45%; ZrW_2O_8空心球具有良好的负热膨胀特性, 由于粉体颗粒较小其负膨胀系数比理论值略有降低, 在室温至200℃平均热膨胀系数为$-11.4\times10^{-6}K^{-1}$。

参 考 文 献

1 H. Tanaka, Thermodynamic stability and negative thermal expansion of hexagonal and cubicices, The Journal of Chemical Physics, **108**(12), 4887(1998)

2 L. A. Noailles, H. H. Peng, J. Starkovich, B. Dunn, Thermal expansion and phase formation of ZrW_2O_8 aerogels, Chemistry Materials, **16**(7), 1252(2004)

3 J. S. O. Evans, T. A. Mary, A. W. Sleight, Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family, Journal of Solid State Chemistry, **133**(1), 580(1997)

4 J. S. O. Evans, T. A. Mary, A. W. Sleight, T. Vogt, M. A. Subramanian, Negative Thermal Expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8, Chemistry Materials, **8**(12), 2809(1996)

5 L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. J. Philips, Condensed phase relations in the systems ZrO_2-WO_2-WO_3 and HfO_2-WO_2-WO_3, Journal of American Ceramics Society, **50**(4), 211(1967)

6 A. P. Wilkinson, C. Lind, S. Pattanaik, A new polymorph of ZrW_2O_8 prepared using nonhydrolyticsol-gel chemistry, Chemistry Materials, **11**(1), 101(1999)

7 E. Niwa, S. Wakamiko, T. Ichikawa, Preparation of dense ZrW_2O_8/ZrO_2 co sintered ceramics with controlled thermal expansion coefficients, Journal of The Ceramics Society of Japan, **112**(1305), 271 (2004)

8 J. Jang, K. Lee, Facile fabrication of hollow polystyrene nanocapsules by microemulsion polymerization, Chemical Communications, **10**, 1098(2002)

9 N. A. Dhas, K. S. Suslick, Sonochemical preparation of hollow nanospheres and hollow nanocrystals, Journal of American Chemistry Society, **127**(8), 2368(2005)

10 Q. Peng, Y. J. Dong, Y. D. Li, ZnSe semiconductor hollow microspheres, Angewandte Chemistry International Edition, **42**(26), 3027 (2003)

11 H. J.Hah, J. S.Kim, B. J. Jeon, Simple preparation of monodisperse hollow silica particles without using templates, Chemical Communications, **14**, 1712(2003)

12 F. Caruso, M. Spasova, A. Susha, M. Giersig, R. A. Caruso, Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach, Chemistry Materials, **13**(1), 109(2001)

13 F. Caruso, X. Shi, R. A. Caruso, A. Susha, Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles, Advanced Materials, **13**(10), 740(2001)

14 J. Peng, J. F. Bertone, V. L. Colvin, A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals, Science, **291**, 453(2001)

15 H. Shiho, N. J. Kawahashi, Iron compounds as coatings on polystyrene latex and as hollow spheres, Journal of Colloid and Surface Science, **226**(1), 91(2000)

16 X. M. Sun, Y. D.Li, Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles, Angewandte Chemistry International Edition, **43**(5), 597(2004)

17 X. M. Sun, Y. D.Li, Ga_2O_3 and GaN semiconductor hollow spheres, Angewandte Chemistry International Edition, **43**(29), 3827(2004)

18 X. L. Li, T. J. Lou, X. M. Sun, Y. D. Li, Highly sensitive WO_3 hollow-sphere gas sensors, Inorganic Chemistry, **43**(17), 5442(2004)

19 R. Z. Yang, H. L. Hong, X. P. Qiu, L. Q. Chen, A spontaneous combustion reaction for synthesizing Pt hollow capsules using colloidal carbon spheres as templates, Chemistry-A European Journal, **12** (15), 4083(2006)

20 Y. C. Liu, X. P. Qiu, Y. Q. Huang, W. T. Zhu, Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts, Carbon, **40** (13), 2375(2002)

21 F. X. Xie, Z. Q. Tian, H. Meng, P. K. Shen, K. Pei, Increasing the three-phase boundary bya novel three-dimensional electrode, Journal of Power Sources, **141**(2), 211(2005)

22 R. Z. Yang, X. P. Qiu, H. R. Zhang, J. Q. Li, W. T. Zhu, Z. X. Wang, X. J. Huang, L. Q. Chen, Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol, Carbon, **43**(1), 11(2005)

23 Q, Wang, H. Li, L. Q. Chen, X. J. Huang, Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries, Solid State Ionics, **152**, 43(2002)

24 V. K. La Mer, Nucleationin phase transitions, Industrial and Engineering Chemistry, **44**(6), 1270(1952)

25 T. R. Ravindran, Akhilesh. K. Arora, T. A. Mary, High-pressure Raman spectroscopic study of zirconium tungstate, Journal of Physics: Condensed Matter, **13**(50), 11573(2001)

26 C. Dong, PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing, J. Appl. Cryst., **32**, 838(1999)

